



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 27 769 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 L 33/10
B 29 C 45/00

② Aktenzeichen: 199 27 769.9
② Anmeldetag: 17. 6. 1999
④ Offenlegungstag: 21. 12. 2000

⑦ Anmelder:
Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦ Erfinder:
Höß, Werner, 63150 Heusenstamm, DE; Albrecht,
Klaus, Dr., 55129 Mainz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse mit verbesserter Fließfähigkeit

⑤ Die Erfindung betrifft eine schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse, charakterisiert durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90°C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1eA von mindestens 3,0 KJ/m² bei 23°C und eine Fließfähigkeit MVR (230°C/3,8 kg) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm³/10 min, die erhältlich ist durch Mischen von a) 80 bis 98 Gew.-% einer schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmasse mit b) 20 bis 2 Gew.-% einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse in der Schmelze, wobei die schlagzähe Formmasse zu 70-99 Gew.-% aus einer Matrix aus 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisiertem Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Comonomere besteht und 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels enthält und die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat Einheiten und zu 0 bis 20 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und eine Viskositätszahl ($\eta_{sp/c}$) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 von 25 bis 35 ml/g aufweist.

DE 199 27 769 A 1

DE 199 27 769 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen mit verbesserter Fließfähigkeit.

Stand der Technik

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt. Herstellung und Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen sind z. B. in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

EP-A 469 521 beschäftigt sich mit der Fließverbesserung bei der Verarbeitung von schlagzäh zu modifizierenden PVC-Blends, z. B. beim Spritzgießen. Dabei werden zu PVC-ABS-Polymermischungen Polymere auf Alkylmethacrylat-Basis zugegeben, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Methylmethacrylat sowie zu 2-50 Gew.-% aus C₂-C₈-Alkylmethacrylaten bestehen und Molekulargewichte (Mw) in g/mol im Bereich von 2000 bis 20.000 aufweisen.

Aufgabe und Lösung

Es wurde als Aufgabe gesehen eine schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse mit verbesserter Fließfähigkeit bei hohen Temperaturen, wie sie im Spritzgußverfahren angewendet werden, bereitzustellen, die zugleich eine hohe Wärmeformbeständigkeit und hohe Kerbschlagzähigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse, charakterisiert durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90°C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1 eA von mindestens 3,0 KJ/m² bei 23°C, und eine Fließfähigkeit MVR (230°C/3,8 kg) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm³/10 min erhältlich durch Mischen von

- a) 80 bis 98 Gew.-% einer schlagzäh modifizierten Polymethacrylat-Formmasse mit
- b) 20 bis 2 Gew.-% einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse

in der Schmelze, wobei die schlagzäh Formmasse zu 70 bis 99 Gew.-% aus einer Matrix aus 80 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels enthält, und die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und zu 0 bis 20 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und eine Viskositätszahl ($\eta_{sp/c}$) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 von 25 bis 35 ml/g aufweist.

Es war nicht vorhersehbar, daß die gewünschten Eigenschaften durch den Zusatz einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse erreicht werden konnten. Die neue schlagzähmodifizierte Formmasse eignet sich insbesondere für den Einsatz im Spritzgußverfahren, wo eine gute Fließfähigkeit gefordert wird, um kurze Taktzeiten und gute Formfüllungen zu gewährleisten. Die erhaltenen Spritzguß-Formkörper sind dabei nicht in ihren übrigen Eigenschaften, insbesondere der Wärmeformbeständigkeit und Kerbschlagzähigkeit beeinträchtigt.

Ausführung der Erfindung

Polymethacrylat-Matrix

Die schlagzäh Formmasse besteht zu 70-99 Gew.-% aus einer Matrix, die zu 80 bis 100, vorzugsweise zu 90-98 Gew.-%, aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls zu 0-20, bevorzugt zu 2-10 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C₁- bis C₄-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylmethacrylat. Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht Mw der Matrix im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 100.000 g/mol bis 150.000 g/mol.

Schlagzähmodifizierungsmittel

In der Polymethacrylat-Matrix sind 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels, das eine Elastomerphase aus vernetzten Polymerisateilchen ist, enthalten. Das Schlagzähmodifizierungsmittel wird in an sich bekannter Weise durch Perlpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten.

Im einfachsten Fall handelt es sich um, mittels Perlpolymerisation erhältliche, vernetzte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 50 bis 500 µm, bevorzugt 80 bis 120 µm. Diese bestehen in der Regel aus mindestens 40, bevorzugt 50-70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 bis 40, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% Butylacrylat sowie 0,1 bis 2, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem multifunktionellen (Meth)acrylat wie z. B. Allylmethacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren wie z. B. 0 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% an C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, wie Ethylacrylat oder Butylmethacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinyllisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisateilchen, die einen zwei-, besonders bevorzugt einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen und durch Emulsionspolymerisation erhalten werden können (s. z. B. EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028).

Typische Teilchengrößen dieser Emulsionspolymerisate liegen im Bereich von 100–500 nm, bevorzugt 200–400 nm.

Ein dreischichtiger bzw. dreiphasiger Aufbau mit einem Kern und zwei Schalen kann wie folgt beschaffen sein. Eine innerste (harte) Schale kann z. B. im wesentlichen aus Methylmethacrylat, geringen Anteilen von Comonomeren, wie z. B. Ethylacrylat und einem Vernetzeranteil, z. B. Allylmethacrylat, bestehen. Die mittlere (weiche) Schale kann z. B. aus Butylacrylat und gegebenenfalls Styrol aufgebaut sein, während die äußerste (harte) Schale im wesentlichen meist dem Matrixpolymerisat entspricht, wodurch die Verträglichkeit und gute Anbindung an die Matrix bewirkt wird. Der Polybutylacrylat-Anteil am Schlagzähmodifizierungsmittel ist entscheidend für die schlagzähe Wirkung und liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%.

Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen

Im Extruder können das Schlagzähmodifizierungsmittel und Matrix-Polymerisat zu schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen in der Schmelze vermischt werden. Das ausgetragene Material wird in der Regel zunächst zu Granulat geschnitten. Dieses kann mittels Extrusion oder Spritzguß zu Formkörpern, wie Platten oder Spritzgußteilen weiterverarbeitet werden.

Kerbschlagzähigkeiten und Fließfähigkeit des Standes der Technik

Formkörper aus handelsüblichen schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen weisen Kerbschlagzähigkeiten KSZ nach Charpy gemäß ISO 179/1eA im Bereich von 3,0 KJ/m² bis 5,0 KJ/m² auf.

Handelsübliche schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen weisen Fließfähigkeiten MVR (230°C/3,8 kg) im Bereich von 0,4 bis 8,1 cm³/10 min nach ISO 1133 auf. Die Fließfähigkeit schlagzähmodifizierter Polymethacrylat-Formmassen soll insbesondere für die Spritzgießverarbeitung möglichst hoch sein. Auf Fließfähigkeit optimierte, schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen erreichen MVR-Werte (230°C/3,8 kg, ISO 1133) im Bereich von maximal ca. 10,0 cm³/10 min.

Niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse

Die Erhöhung der Fließfähigkeit der schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen unter Beibehaltung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt durch die Zugabe einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse.

Der Anteil der niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse an der schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmasse liegt zwischen 2 und 20, bevorzugt zwischen 3 und 15 Gew.-%.

Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse besteht zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und zu 0–20 Gew.-% weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C₁- bis C₄-Alkyl(metha)crylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylmethacrylat. Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse weist eine Viskositätszahl (η_{sp}/c) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 im Bereich von 25 bis 35 ml/g, bevorzugt 27–33 ml/g auf, entsprechend einem mittleren Molekulargewicht Mw (Gewichtsmittel) von 30.000 bis 70.000, insbesondere 40.000 bis 60.000.

Das Molekulargewicht kann z. B. nach der Differential-Scanning-Chromatographie Methode (DSC) oder durch Gelchromatographie anhand von Polymethylmethacrylat-Eichstandards bzw. Eichgeraden, die mit der Viskositätszahl korrelieren, bestimmt werden.

Zugabe/Verwendung der niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse

Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse kann als Granulat bei der Schmelzeverarbeitung von Schlagzähmodifizierungsmittel und Polymethacrylat-Matrix im Extruder zugegeben werden. Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse wird auf diese Weise in der Schmelze eingearbeitet bzw. eingemischt und ist dann Bestandteil der aus dem Extruder ausgetragenen schlagzähmodifizierten Formmasse. Diese kann entweder unmittelbar zu Formkörpern durch Extrusion oder Spritzguß verarbeitet werden oder zunächst durch Zerkleinern in ein verkaufsfähiges Granulat überführt werden.

Die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse kann auch als Granulat mit einem Granulat bestehend aus bereits in der Schmelze vermischem Schlagzähmodifizierungsmittel und Polymethacrylat-Matrix gemischt werden (Granulatgemisch) und anschließend in der Schmelze verarbeitet werden.

Eigenschaften der neuen Polymethacrylat-Formmasse

Die durch Mischen der niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse und der schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmasse in der Schmelze erhaltene Polymethacrylat-Formmasse ist charakterisiert durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90°C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1eA von mindestens 3,0 KJ/m² bei 23°C und eine Fließfähigkeit MVR (230°C/3,8 kg) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm³/10 min.

BEISPIELE

Eine schlagzähmodifizierte Formmasse mit einem Gehalt von 7,5 Gew.-% Schlagzähmodifizierungsmittel (Basis Emulsionspolymerisat) wurde mit 5 und 10 Gew.-% einer niedermolekularen Formmasse in einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25 von W&P) bei 220°C in der Schmelze homogen gemischt. Die aus den Extruder abgezogenen Stränge wurden abgekühlt und zu Granulat geschnitten. Aus dem erhaltenen Granulat wurden Probekörper auf einer Spritzgieß-

maschine hergestellt. An den erhaltenen Probekörpern wurden verschiedene Eigenschaften gemessen.

Schlagzähmodifizierte Formmasse:

bestehend aus 92,5 Gew.-% Matrix Polymerisat und 7,5 Gew.-% Schlagzähmodifizierungsmittel.

Matrix Polymerisat:

- 5 91 Gew.-% Methylmethacrylat und 9 Gew.-% Methylacrylat.

Schlagzähmodifizierungsmittel:

Ein handelsübliches dreiphasiges (Kern und zwei Schalen) Emulsionspolymerisat mit einer Teilchengröße im Bereich von 300–500 nm und einem Kern/Schale1/Schale2-Verhältnis von 1 : 1 : 1 mit einem Butylacrylatanteil von 27 Gew.-% bezogen auf das Schlagzähmodifizierungsmittel.

- 10 Kern:

95,5 Gew.-% Methylmethacrylat, 4 Gew.-% Ethylacrylat und 0,5 Gew.-% Allylmethacrylat.

Schale 1:

81,2 Gew.-% Butylacrylat, 17,5 Gew.-% Styrol, 1,3 Gew.-% Allylmethacrylat.

Schale 2:

- 15 96 Gew.-% Methylmethacrylat, 4 Gew.-% Ethylacrylat.

Niedermolekulare Formmasse (NF):

bestehend aus 85 Gew.-% Methylmethacrylat- und 15 Gew.-% Methylacrylat-Einheiten mit einer Viskositätszahl (η_{sp}/c) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 im Bereich von 30 ml/g, entsprechend einem Mw von ca. 50 000 g/mol.

- 20 Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Der Zusatz von 5 oder 10 Gew.-% der niedermolekularen Formmasse (NF) führt zu einer deutlichen Erhöhung der Fließfähigkeit MVR, während die Wärmeformbeständigkeit (VST) und die Kerbschlagzähigkeit (KSZ) gegenüber dem Beispiel ohne NF-Zusatz praktisch unverändert bleiben.

Anteil NF				
	Norm	0 Gew.-%	5 Gew.-%	10 Gew.-%
MVR (230°C/3,8kg) in cm ³ /10 min	ISO 1133	8,9	11,1	13,0
VST (B 50) in °C	ISO 306	94,6	94,8	94,2
KSZ (Charpy /23 °C) in KJ/m ²	ISO 179/1eA	3,4	3,4	3,4

Patentansprüche

- 50 1. Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmasse, charakterisiert durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B 50) von mindestens 90°C
- eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy) nach ISO 179/1eA von mindestens 3,0 KJ/m² bei 23°C,
- und
- 55 eine Fließfähigkeit MVR (230°C/3,8 kg) nach ISO 1133 von mindestens 11 cm³/10 min, erhältlich durch Mischen von
- a) 80 bis 98 Gew.-% einer schlagzäh modifizierten Polymethacrylat-Formmasse mit
- b) 20 bis 2 Gew.-% einer niedermolekularen Polymethacrylat-Formmasse
- in der Schmelze, wobei die schlagzähe Formmasse zu 70 bis 99 Gew.-% aus einer Matrix aus 80 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% weiteren radikalisch
- 60 polymerisierbaren Comonomeren besteht und 1 bis 30 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels enthält, und die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zu 80 bis 100 Gew.-% aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und zu 0 bis 20 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren besteht und eine Viskositätszahl (η_{sp}/c) gemessen in Chloroform nach ISO 1628 Teil 6 von 25 bis 35 ml/g aufweist.
- 65 2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrix-Polymerisat ein Molekulargewicht Mw von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol aufweist.
3. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schlagzähmodifizierungsmittel mit einem Polybutylacrylat-Anteil von 20–40 Gew.-% enthalten ist.
4. Verwendung einer Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Formkör-

pern im Spritzgußverfahren.

5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei die niedermolekulare Polymethacrylat-Formmasse zusammen mit der schlagzäh modifizierten Polymethacrylat-Formmasse als Granulatgemisch eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)